

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-222786

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl. H01L 21/304

(21)Application number : 2001-388283 (71)Applicant : INTERNATL
BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 20.12.2001 (72)Inventor : JOHN MICHAEL COTT
DELEHANTY DONALD J
MCCULLOUGH KENNETH JOHN

MOREAU WAYNE MARTIN

SIMONS JOHN P

TAFT CHARLES J

VOLANT RICHARD P

(30)Priority

Priority number : 2001 755267

Priority date : 05.01.2001

Priority country : US

(54) PROCESS FOR REMOVING RESIDUAL SLURRY BY CHEMICAL
MECHANICAL POLISHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for removing residual slurry
which is generated by chemical mechanical polishing of a workpiece.

SOLUTION: This process includes a step for removing the residual slurry resulting from the chemical mechanical polishing which uses composition containing mixture of supercritical fluid, which contains carbon dioxide, co-solvent and a surfactant. It is considered that the supercritical fluid must satisfy two conditions. Firstly, residual slurry removing fluid whose surface tension is sufficiently low must be used, in order to permeate as far as very narrow apertures. Secondly, the fluid must be able to neutralize electric charges applied to slurry particles, in order not only to permeate as far as the narrow apertures but also to remove the residual slurry particles.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 20.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3564101

[Date of registration] 11.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The process containing the step which removes the residual slurry which is the process which removes the residual slurry produced by chemical machinery-polish, grinds in chemical machinery and is produced of the component containing the mixture of supercritical fluid and a surfactant.

[Claim 2] Said supercritical fluid is a process containing a supercritical carbon dioxide and a partially aromatic solvent according to claim 1.

[Claim 3] Said partially aromatic solvent is the compound (n is 0, 1, or 2) of I.
structure-expression $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$.

The compound of II. structure-expression RSO_3H (R is hydrogen, methyl, ethyl, or CF_3)

The compound of III. structure-expression R_1COOH (R_1 is CF_3 , C_2F_5 , hydrogen, methyl, ethyl, or propyl)

The process according to claim 2 chosen from the group who consists of the mixture of the IV. triethanolamine V. methanol VI. N-methyl pyrrolidine VII. above.

[Claim 4] Said partially aromatic solvent is a process according to claim 3 chosen from the group who consists of I, II, III, and VII.

[Claim 5] Said partially aromatic solvent is a process according to claim 4 chosen from the group who consists of oxalic acid, a formic acid, an acetic acid, and a perfluoro-acetic acid.

[Claim 6] Said surfactant is a process according to claim 1 which is an anionic surface active agent.

[Claim 7] Said anionic surface active agent is a process according to claim 6 which is ammonium carboxylate or sulfonate ammonium.

[Claim 8] Said anionic surface active agent is a process according to claim 7 which is ammonium carboxylate.

[Claim 9] Said ammonium carboxylate is a process according to claim 8 which is

ammonium perfluoro-ether carboxylate.

[Claim 10] Said anionic surface active agent is a process according to claim 7 which is sulfonate ammonium.

[Claim 11] Said sulfonate ammonium is a process according to claim 10 which is an ammonium perfluoro-alkyl sulfonate.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the process which removes the residual slurry produced by flattening of a work piece by using supercritical fluid and using the constituent of the supercritical fluid which contains a supercritical carbon dioxide, a partially aromatic solvent, and a surfactant especially about the process which removes a residual slurry after chemical machinery-polish.

[0002]

[Description of the Prior Art] The general approach of carrying out flattening of a semi-conductor wafer or other work pieces is grinding by the chemical machinery-polish (CMP) slurry so that a front face's may become flat. This slurry

is the silica base, the tungsten base, the Seria base, or the alumina base, and it is used in order to remove metal coating on silicon and silicon, silicon oxide, diacid-ized silicon, etc., so that clearly [this contractor]. The residual slurry mixed with the removed matter adheres all over the exposure of a work piece as a result of this polish.

[0003] Since the miniaturization of a semiconductor device is progressing, the washing approach of using water and of a brush and wet is less practical, although the residual CMP slurry was washed with wet [a conventional brush or wet / conventional] in the past. By water and other aquosity fluids which are used for the wet washing approach, it is because surface tension is comparatively large. For example, the surface tension of water is about 70 dynes per 1 square cm. Since it is such comparatively large, it may be very difficult surface tension to remove debris (foreign matter: debris) from nano structures, such as Bahia and a trench, and it may be impossible.

[0004] The adhesion force of the particle on the front face of a substrate can explain this difficulty scientifically. This adhesion force is dependent on adhesion between a debris particle and a front face. The main adhesion force which holds debris on a front face is van der waals force and electrostatic force. A current semiconductor device and a future semiconductor device come to have the substructure of further submicron order. In order to remove the residual CMP

slurry particle after chemical machinery-polish, a fluid with the small surface tension which permeates even an interface with the front face of the submicron hollow where the hollow and the debris particle, and the particle were caught is required. Therefore, it is clear that there is the need of developing the completely new process from which the debris particle produced by chemical machinery-polish is removed.

[0005] Although it is not necessarily the CMP slurry residue if the latest expansion is seen, it is focused on removing the residue from a semi-conductor front face. U.S. Pat. No. 5908510 and said 5976264 numbers are related with removing the residue from the etched precise front face using supercritical fluid or liquid carbon dioxide. The residue removed from the etched precision front face by these indication housings is the residue containing a fluorine or chlorine. These indication housings show again that refrigerants, such as an argon, nitrogen, and a carbon dioxide, can be used as a step after processing with supercritical fluid or liquid carbon dioxide.

[0006] U.S. Pat. No. 5306350 explains how to remove one or more high molecular compounds from a washing station. This is realized by reference condition by the compost for washing containing at least one compression fluid which is a gas, and solvent. One or more high molecular compounds removed melt into a solvent at least partially, and it mixes with them with a compression

fluid at least partially. This compression fluid is a supercritical carbon dioxide, a dinitrogen oxide, or its mixture. This approach is suitably realized by injection.

[0007] The Europe patent application No. 0572913 explains the system which processes an item continuously using supercritical fluid. The item washed or extracted is continuously pressurized by supercritical fluid.

[0008] The Europe patent application No. 0726099 is related with the process which removes a surface contamination object from a substrate by contacting a substrate into a high density gas above the critical pressure. A suitable high density gas is a carbon dioxide.

[0009] Although the aforementioned reference shows that the technique is progressing, it is not dealing with the specific problem that all grind the slurry residue in chemical machinery, and remove it from a semi-conductor front face and nano structure. Therefore, the new process treating this important problem is still searched for.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] According to this invention, the process which removes the residual slurry produced by chemical machinery-processing is offered. Furthermore, the new process for removing a residual chemical machinery-polish (CMP) slurry from the gestalt-structure on a semi-conductor wafer is developed by this invention. This removal of a residual

CMP slurry solves the problem which leads to the problem in connection with off [of contamination and an electric device], the short circuit of an electric device, and other yields and dependability in the processing actuation which follows.

[0011]

[Means for Solving the Problem] A process contains the step which removes the residual slurry produced by chemical machinery-polish which used the constituent containing the mixture of supercritical fluid. Supercritical fluid contains a carbon dioxide, a partially aromatic solvent, and a surfactant.

[0012] It is thought that the supercritical fluid used in the process of this invention needs to fulfill two conditions. It is necessary to use a residual slurry removal fluid with sufficiently low surface tension so that a fluid may permeate [1st] even very narrow opening. In order to remove a residual slurry particle, a fluid not only permeates even narrow opening, but must be able to neutralize [2nd] the charge concerning a slurry particle. This invention offers the washing fluid which fulfills such physical conditions.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The process of this invention is accompanied by removal of the residual slurry which remains on a semi-conductor wafer after chemical machinery-polish (CMP). As long as flattening of the front face on a semi-conductor wafer is carried out by CMP, the residual substance of be [it /

mainly / a CMP slurry] removed from there is clear, and a slurry is the silica base, the tungsten base, the Seria base, or the alumina base, and is wafer debris. Since debris contains the matter removed from the semi-conductor wafer, metals, such as aluminum, W, Ti, Ta, Pt, Pd, Ir, Cr, Cu, Ag, etc. besides Si and SiO₂, may be contained in a residual substance. Or macromolecules, such as polyimide and a polyamide, may also be contained in the residual substance removed in the process of this invention.

[0014] The process of this invention is realizable with equipment 10 as shown in drawing 1 . Equipment 10 includes the processing room 12 with the sample zone 14. The work piece shown by the reference agreement 16 is arranged in the sample zone 14. Work pieces 16 are semiconductor devices, such as a silicon wafer and a micro machine (microelectrical machine). The processing room 12 is surrounded by the heater jacket 18, and can include the churning mechanism 20. moreover, a processing room -- carrying in -- a conduit 22 and taking out -- a conduit 24 and thermocouple 26 are included. carrying in -- a conduit 22 cooperates with the gas cylinder 30, and contains the high-pressure-pumping system 28 which supplies supercritical fluid and its mixture to the processing room 12. Thermocouple 26 is connected to the heater controller 32 again. The heater controller 32 is used in order to control and supervise the temperature of the processing room 12. equipment 10 -- the processing room 12 -- coming out --

taking out -- the container 34 which collects the supercritical fluid which passes along a conduit 24, or is purified can be added. In that case, this matter is recyclable in a processing room through a conduit 35.

[0015] Two fluid phases of the matter with which the fluid is balanced mutually become the same, and a vocabulary "supercritical" fluid shows that it is over the critical point T_c which forms one phase, i.e., critical temperature, and the critical pressure P_c . Supercritical fluid contains a supercritical carbon dioxide and a partially aromatic solvent.

[0016] a partially aromatic solvent -- the compound of a structure-expression $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (n is 0, 1, or 2), the compound of b structure-expression RSO_3H (R is hydrogen, methyl, ethyl, or CF_3), c structure-expression R_1COOH (R_1 is hydrogen, CF_3 , C_2F_5 , methyl, ethyl, or propyl), d methanol, e triethanolamine, an N -methyl pyrrolidine, and g -- it is the mixture etc.

[0017] What is in the range of Compounds a, b, and c among the partially aromatic solvents set as the object of this invention, three kinds of acid compound, and its mixture are suitable. Oxalic acid, the formic acid, the acetic acid, and especially the perfluoro-acetic acid (perfluoroacetic acid) are suitable as a partially aromatic solvent among these acids.

[0018] A partially aromatic solvent prevents from exceeding about 20% of the whole supercritical fluid product suitably, as for the supercritical fluid containing

a supercritical carbon dioxide and a partially aromatic solvent. Supercritical fluid contains about 1% thru/or about 10% of partially aromatic solvent, and the remaining supercritical carbon dioxide based on the whole supercritical fluid product still more suitably.

[0019] The purity of supercritical fluid is not important when applying this invention. When using supercritical fluid with low purity, by the approach of common knowledge to this contractor, supercritical fluid is purified first and an impurity is removed. For example, the supercritical fluid of low purity can be purified by letting it pass in a purification column, before going into a processing room.

[0020] Supercritical fluid is combining with a surfactant and the constituent which removes a residual CMP slurry from a semi-conductor wafer is formed. A surfactant forms a homogeneous mixture with supercritical fluid under the thermodynamic conditions which exist in the processing room 12. Before a surfactant sends supercritical fluid, it can be sent to the processing room 12. Moreover, in other examples, the surfactant arranged at the container 36 is sent to the processing room 12 according to an individual through the conduit 37 which led to the conduit 22 at sending supercritical fluid here and coincidence.

[0021] In this invention, if effective when removing a residual slurry particle following CMP, the surfactant of arbitration can be used. In order to remove a

CMP residual slurry, an anionic surface active agent is suitable among the surfactants which can be used for the homogeneous mixture of supercritical fluid and a surfactant. When using it for this invention among anionic surface active agents, especially suitable things are ammonium carboxylate (ammonium carboxylate) and sulfonate ammonium (ammonium sulfonate). When using it for this invention, especially suitable sulfonate ammonium is perfluoro-alkyl sulfonate ammonium (ammonium perfluoroalkylsulfonate). Especially suitable ammonium carboxylate is ammonium perfluoro-ether carboxylate (ammonium perfluoroethercarboxylate).

[0022] Supercritical fluid can be pressurized in advance with high pressure pumping 28, as shown in drawing 1 . Usually, supercritical fluid is pressurized in advance up to about 1000 psi(s) thru/or about 6000 psi(s). Suitably, before sending to a processing room, it is pressurized in advance up to about 3000 psi(s). the supercritical fluid pressurized in advance -- carrying in -- it is sent to the processing room 12 through a conduit 22.

[0023] The semi-conductor wafer or sample shown as a typical work piece 16 used for this invention is a semi-conductor sample of the arbitration applied to CMP. As an example of the semi-conductor sample which can be used for this invention, there is a diaphragm structure in which the semi-conductor wafer, the semiconductor chip, the ceramic substrate, and the pattern were formed. For

example, the matter which can be added to a work piece 16 contains strong dielectric matter, such as titanium silicide, tantalum nitride, tantalum silicide, silicon, polish recon, silicon nitride, SiO₂, diamond-like carbon, polyimide, a polyamide, aluminum, aluminum, copper, copper, a tungsten, titanium, palladium, platinum, iridium, chromium, a BaSrTi oxide, and a PbLaTi oxide.

[0024] In fact, the work pieces 16, such as a semi-conductor wafer containing a residual CMP slurry, are arranged in the sample zone 16 of the processing room 12, and they expose a sample to the compost of supercritical fluid and a surfactant under sufficient conditions to remove a residual CMP slurry from a sample, maintaining supercritical fluid above the critical temperature and the critical pressure. Usually, the pressure in the processing room 12 is the range of about 1000 psi(s) thru/or about 6000 psi(s), while a residual CMP slurry is removed. The pressures of the processing interior of a room are about 3000 psi(s) more suitably. The range of the temperature in the processing room 12 while a residual CMP slurry is removed is about 40 degrees C thru/or about 100 degrees C. Whenever [suitable processing room temperature / at the time of residual CMP slurry removal] is about 70 degrees C.

[0025] The temperature conditions of the processing room 12 are controlled by the heater controller 32 which can supervise the temperature of the processing room 12 by thermocouple 26. The measured temperature is adjusted by the

heater jacket 18 controlled by the controller 32 according to a well-known temperature control means.

[0026] In order to remove a residual CMP slurry effectively from a semi-conductor sample, a semi-conductor sample is exposed to supercritical fluid under the conditions for about 2 minutes thru/or about 30 minutes. The exposure time of the work piece 16 to the supercritical fluid under said conditions is about 2 minutes more suitably.

[0027] taking out -- the supercritical fluid which comes out from a processing room through a conduit 24 can be washed as mentioned above, and can be returned and recycled to equipment. Thereby, the closed reaction system is formed. Drawing 1 is such a closed reaction system. It is arbitrary whether such equipment is prepared in the process of this invention. Although expenditure of capital increases in the closed reaction system, it is clear that processing cost decreases. When it is the suitable example of drawing 1 for which such a system is used, it goes into a container 34 through a conduit 24, and through a conduit 35, the discharged supercritical fluid returns to the processing room 12, and is recycled.

[0028] Equipment 10 is shown in the form equipped with the churning mechanism. In the case of this suitable example named generically by the reference agreement 20, the rate of a churning unit is changed in the range of

about 100 rpm thru/or about 1000 rpm. An agitating speed is about 500 rpm more suitably.

[0029] In order to deepen an understanding about the process of this invention, the semi-conductor wafer covered over chemical machinery-polish is shown in drawing 2 and drawing 3 . Usually, the semi-conductor wafer 1 has the 1st thin film layer 2 and the 2nd up thin film layer 3. These thin film layers are [horizontal surface] wraps about a trench or the front face of Bahia 4 in a wrap. In order to remove a layer 3 from a horizontal surface, without interfering in the layer 3 of Bahia 4, chemical machinery-polish on the front face of up is performed. However, in this chemical machinery-polish that can remove the thin film layer 3 from the up front face of a wafer 1, the residual CMP slurry 5 remains in Bahia 4. This residue is removed in equipment.

[0030] As a conclusion, the following matters are indicated about the configuration of this invention. [0031] (1) The process containing the step which removes the residual slurry which is the process which removes the residual slurry produced by chemical machinery-polish, grinds in chemical machinery and is produced of the component containing the mixture of supercritical fluid and a surfactant.

(2) Said supercritical fluid is the process of the aforementioned (1) publication containing a supercritical carbon dioxide and a partially aromatic solvent.

(3) Said partially aromatic solvent is the compound (n is 0, 1, or 2) of I. structure-expression $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$.

The compound of II. structure-expression RSO_3H (R is hydrogen, methyl, ethyl, or CF_3)

The compound of III. structure-expression R_1COOH (R_1 is CF_3 , C_2F_5 , hydrogen, methyl, ethyl, or propyl)

The process of the aforementioned (2) publication chosen from the group who consists of the mixture of the IV. triethanolamine V. methanol VI. N-methyl pyrrolidine VII. above.

(4) Said partially aromatic solvent is the process of the aforementioned (3) publication chosen from the group who consists of I, II, III, and VII.

(5) Said partially aromatic solvent is the process of the aforementioned (4) publication chosen from the group who consists of oxalic acid, a formic acid, an acetic acid, and a perfluoro-acetic acid.

(6) Said surfactant is the process of the aforementioned (1) publication which is an anionic surface active agent.

(7) Said anionic surface active agent is the process of the aforementioned (6) publication which is ammonium carboxylate or sulfonate ammonium.

(8) Said anionic surface active agent is the process of the aforementioned (7) publication which is ammonium carboxylate.

(9) Said ammonium carboxylate is the process of the aforementioned (8) publication which is ammonium perfluoro-ether carboxylate.

(10) Said anionic surface active agent is the process of the aforementioned (7) publication which is sulfonate ammonium.

(11) Said sulfonate ammonium is the process of the aforementioned (10) publication which is an ammonium perfluoro-alkyl sulfonate.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In order to remove a residual slurry from a semi-conductor wafer after chemical machinery-polish, it is drawing showing the equipment used for this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the typical semi-conductor wafer before chemical machinery-polish.

[Drawing 3] It is drawing showing the CMP slurry debris which remains in a semi-conductor wafer after chemical machinery-polish.

[Description of Notations]

2 Three Thin film layer

4 Bahia (Trench)

5 Residual CMP Slurry

12 Processing Room

14 Sample Zone

16 Work Piece

18 Heater Jacket

20 Churning Mechanism

22 Carrying in -- Conduit

24 Taking Out -- Conduit

26 Thermocouple

28 High Pressure Pumping

30 Gas Cylinder

32 Heater Controller

34 36 Container

(11)特許出願公開番号
特開2002-222786
(P2002-222786A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト*(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 Q
	6 2 1		6 2 1 D
	6 2 2		6 2 2 D

審査請求 有 請求項の数11 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-388283(P2001-388283)

(22) 出願日 平成13年12月20日 (2001. 12. 20)

(31)優先権主張番号 09/755267

(32)優先日 平成13年1月5日(2001.1.5)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS
MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(74) 代理人 100086243

弁理士 坂口 博 (外2名)

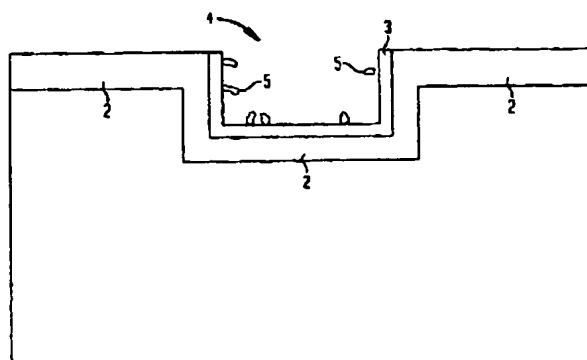
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 残留スラリを化学機械的に研磨して除去するプロセス

(57) 【要約】

【課題】 ワークピースを化学機械的に研磨して生じる
残留スラリを除去するプロセスを提供すること。

【解決手段】 プロセスは、超臨界流体の混合物を含む組成物を使用した化学機械的研磨により生じる残留スラリを除去するステップを含む。超臨界流体は二酸化炭素、混合溶剤、及び界面活性剤を含む。超臨界流体は、2つの条件を満たす必要があると思われる。第1に、流体が非常に狭い開口にまで浸透するように、表面張力が十分に低い残留スラリ除去流体を使用する必要がある。第2に、流体は狭い開口にまで浸透するだけでなく、残留スラリ粒子を取り除くために、スラリ粒子にかかる電荷を中和できなければならない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】化学機械的研磨により生じる残留スラリを除去するプロセスであって、超臨界流体と界面活性剤の混合物を含む成分で化学機械的に研磨して生じる残留スラリを除去するステップを含む、プロセス。

【請求項2】前記超臨界流体は超臨界二酸化炭素と混合溶剤を含む、請求項1記載のプロセス。

【請求項3】前記混合溶剤は、

I. 構造式 $\text{HOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ の化合物
(n は 0、1 または 2)

II. 構造式 RSO_3H の化合物 (R は水素、メチル、エチルまたは CF_3)

III. 構造式 R^1COOH の化合物 (R^1 は CF_3 、 C_2F_5 、水素、メチル、エチルまたはプロピル)

IV. トリエタノールアミン

V. メタノール

VI. N-メチルピロリジン

VII. 前記の混合物

より成るグループから選択される、請求項2記載のプロセス。

【請求項4】前記混合溶剤は、I、II、III、VIIより成るグループから選択される、請求項3記載のプロセス。

【請求項5】前記混合溶剤は、シュウ酸、ギ酸、酢酸、及びペルフルオロ酢酸より成るグループから選択される、請求項4記載のプロセス。

【請求項6】前記界面活性剤はアニオン界面活性剤である、請求項1記載のプロセス。

【請求項7】前記アニオン界面活性剤はアンモニウム・カルボキシラートまたはスルホン酸塩アンモニウムである、請求項6記載のプロセス。

【請求項8】前記アニオン界面活性剤はアンモニウム・カルボキシラートである、請求項7記載のプロセス。

【請求項9】前記アンモニウム・カルボキシラートはアンモニウム・ペルフルオロエーテルカルボキシラートである、請求項8記載のプロセス。

【請求項10】前記アニオン界面活性剤はスルホン酸塩アンモニウムである、請求項7記載のプロセス。

【請求項11】前記スルホン酸塩アンモニウムはアンモニウム・ペルフルオロアルキルスルホン酸塩である、請求項10記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超臨界流体を使用して、化学機械的研磨の後に残留スラリを除去するプロセスに関し、特に超臨界二酸化炭素、混合溶剤、及び界面活性剤を含む超臨界流体の組成物を利用することによって、ワークピースの平坦化により生じる残留スラリを除去するプロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体ウエハや他のワークピースを平坦

化する一般的な方法は、表面が平坦になるように化学機械的研磨 (CMP) スラリで研磨することである。当業者には明らかなように、このスラリはシリカ・ベース、タンダステン・ベース、セリア・ベース、またはアルミナ・ベースであり、シリコン、シリコン上の金属コーティング、酸化シリコン、二酸化シリコンなどを除去するために用いられる。この研磨の結果、除去された物質と混合した残留スラリが、ワークピースの露出面全面に付着する。

【0003】過去には、残留CMPスラリが従来のブラシや湿式で洗浄されていたが、半導体デバイスの小型化が進んでいることから、水を利用するブラシや湿式の洗浄方法は実用的ではなくなっている。湿式の洗浄方法に用いられる水や他の水性流体では、表面張力が比較的大きいためである。例えば、水の表面張力は1平方cm当たり約70ダインである。表面張力がこのように比較的大きいため、パイア、トレンチなどのナノ構造からデブリ (異物: debris) を取り除くことは非常に困難であり、不可能な場合もある。

【0004】この困難さは、基板表面への粒子の付着力により科学的に説明することができる。この付着力は、デブリ粒子と表面間の付着に依存する。デブリを表面に保持する主な付着力は、ファン・デル・ワールス力と静電気力である。現在の半導体デバイス、また将来の半導体デバイスは、更にサブミクロンのオーダの副構造を持つようになる。化学機械的研磨の後の残留CMPスラリ粒子を取り除くには、窪み及びデブリ粒子と粒子が捕捉されたサブミクロンの窪みの表面との界面にまで浸透する表面張力の小さい流体が必要である。従って、化学機械的研磨により生じるデブリ粒子が除去される全く新しいプロセスを開発する必要があることは明らかである。

【0005】最近の展開をみると、必ずしもCMPスラリ残留物ではないが、半導体表面から残留物を除去することに焦点が当てられている。米国特許第5908510号及び同5976264号は、超臨界流体や液体二酸化炭素を用いて、エッチングされた精密な表面から残留物を除去することに関する。これらの開示物件で、エッチングされた精密表面から除去された残留物は、フッ素または塩素を含む残留物である。これらの開示物件はまた、超臨界流体や液体二酸化炭素で処理した後のステップとして、アルゴン、窒素、二酸化炭素などの冷媒を使用できることを示している。

【0006】米国特許第5306350号は、洗浄装置から1つ以上の高分子化合物を取り除く方法について説明している。これは、標準状態では気体である少なくとも1つの圧縮流体と溶剤を含む洗浄用合成物により実現される。除去される1つ以上の高分子化合物は、少なくとも部分的には溶剤に溶解、少なくとも部分的には圧縮流体と混和する。この圧縮流体は超臨界二酸化炭素、一酸化二窒素、またはその混合物などである。この方法は

好適には噴射により実現される。

【0007】欧州特許出願第0572913号は、超臨界流体を用いてアイテムを連続的に処理するシステムについて説明している。洗浄または抽出されるアイテムは超臨界流体で連続的に加圧される。

【0008】欧州特許出願第0726099号は、基板を高密度気体にその臨界圧力以上で接触させることによって基板から表面汚染物を取り除くプロセスに関する。好適な高密度気体は二酸化炭素である。

【0009】前記の文献は技術が進んでいることを示しているが、いずれも半導体表面及びナノ構造から、スラリ残留物を化学機械的に研磨して除去するという特定の問題は扱っていない。従って、この重要な問題を扱う新しいプロセスが依然として求められる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明に従い、化学機械的処理により生じる残留スラリを除去するプロセスが提供される。更に、本発明により、半導体ウエハ上の形態的構造から、残留化学機械的研磨(CMP)スラリを除去するための新しいプロセスが開発されている。残留CMPスラリのこの除去は、後続する処理操作で汚染、電気デバイスの開路、電気デバイスの短絡、その他、歩留まりや信頼性にかかわる問題につながる問題を解決するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】プロセスは、超臨界流体の混合物を含む組成物を使用した化学機械的研磨により生じる残留スラリを除去するステップを含む。超臨界流体は二酸化炭素、混合溶剤、及び界面活性剤を含む。

【0012】本発明のプロセスで使用する超臨界流体は、2つの条件を満たす必要があると思われる。第1に、流体が非常に狭い開口にまで浸透するように、表面張力が十分に低い残留スラリ除去流体を使用する必要がある。第2に、流体は狭い開口にまで浸透だけでなく、残留スラリ粒子を取り除くために、スラリ粒子にかかる電荷を中和できなければならない。本発明はこうした物理的条件を満たす洗浄流体を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のプロセスは、化学機械的研磨(CMP)の後に半導体ウエハ上に残る残留スラリの除去を伴う。CMPにより半導体ウエハ上の表面が平坦化される限り、そこから取り除かれる残留物質は、主としてCMPスラリであることは明らかであり、スラリは、シリカ・ベース、タングステン・ベース、セリア・ベース、またはアルミナ・ベースであり、ウエハ・デブリである。デブリは、半導体ウエハから取り除かれた物質を含むので、残留物質にはSi、SiO₂の他、Al、W、Ti、Ta、Pt、Pd、Ir、Cr、Cu、及びAgなどの金属が含まれることもある。または、ポリイミド、ポリアミドなどの高分子も、本発明のプロセ

スで取り除かれる残留物質に含まれることがある。

【0014】本発明のプロセスは、図1に示すような装置10で実現することができる。装置10は、サンプル・ゾーン14を持つ処理室12を含む。参照符号16で示すワークピースは、サンプル・ゾーン14に配置される。ワークピース16は、シリコン・ウエハ、マイクロ・マシン(microelectrical machine)などの半導体デバイスである。処理室12は、ヒータ・ジャケット18に囲まれ、攪拌メカニズム20を含むことができる。また処理室は、搬入導管22、搬出導管24、及びサーモカップル26を含む。搬入導管22は、ガス・シリンダ30と連携して、超臨界流体やその混合物を処理室12に供給する高圧ポンプ・システム28を含む。サーモカップル26はまた、ヒータ・コントローラ32に接続される。ヒータ・コントローラ32は、処理室12の温度を制御し監視するために用いられる。装置10には、処理室12を出て搬出導管24を通る超臨界流体を集め、或いは純化する容器34を加えることができる。その場合この物質は、導管35を通して処理室にリサイクルすることができる。

【0015】用語“超臨界”流体とは、流体が、互いに均衡している物質の2つの流体相が同一になり、1つの相を形成するその臨界点、つまり臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c を超えていることを示す。超臨界流体は超臨界二酸化炭素と混合溶剤を含む。

【0016】混合溶剤は、a) 構造式 $\text{HOO}C-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (n は0、1または2)の化合物、b) 構造式 $\text{R SO}_3\text{H}$ (R は水素、メチル、エチルまたは CF_3)の化合物、c) 構造式 R^1COOH (R^1 は水素、 CF_3 、 C_2F_5 、メチル、エチルまたはプロピル)、d) メタノール、e) トリエタノールアミン、f) N -メチルピロリジン、g) その混合物などである。

【0017】本発明の対象となる混合溶剤のうち、化合物a)、b)及びc)の範囲にあるもの、3種類の酸化合物、及びその混合物が好適である。これらの酸のうち、シュウ酸、ギ酸、酢酸、ペルフルオロ酢酸(perfluoroacetic acid)は、混合溶剤として特に好適である。

【0018】超臨界二酸化炭素と混合溶剤を含む超臨界流体は、好適には、混合溶剤が超臨界流体の全体積の約20%を超えないようにされる。超臨界流体は、更に好適には超臨界流体の全体積をもとにして、約1%乃至約10%の混合溶剤と残りの超臨界二酸化炭素を含む。

【0019】超臨界流体の純度は、本発明を適用する上では重要ではない。純度の低い超臨界流体を用いる場合、当業者には周知の方法により、まず超臨界流体を純化して不純物を取り除く。例えば低純度の超臨界流体は、処理室に入る前に純化カラムに通すことによって純化することができる。

【0020】超臨界流体は、界面活性剤と組み合わせることで、半導体ウエハから残留CMPスラリを取り除く

組成物が形成される。界面活性剤は、処理室12に存在する熱力学的条件下で、超臨界流体との均一混合物を形成する。界面活性剤は、超臨界流体を送る前に処理室12に送ることができる。また他の実施例では、容器36に配置された界面活性剤が、導管22に通じた導管37と通じて、ここに超臨界流体を送るのと同時に個別に処理室12に送られる。

【0021】本発明では、CMPに続いて残留スラリ粒子を取り除く上で効果的であれば、任意の界面活性剤を使用できる。CMP残留スラリを取り除くために、超臨界流体と界面活性剤の均一混合物に使用できる界面活性剤のうち、アニオン界面活性剤が好適である。アニオン界面活性剤のうち、本発明に使用する上で特に好適なのは、アンモニウム・カルボキシラート (ammonium carboxylate) とスルホン酸塩アンモニウム (ammonium sulfonate) である。本発明に使用する上で特に好適なスルホン酸塩アンモニウムは、ペルフルオロアルキルスルホン酸塩アンモニウム (ammonium perfluoroalkylsulfonate) である。特に好適なアンモニウム・カルボキシラートはアンモニウム・ペルフルオロエーテルカルボキシラート (ammonium perfluoroethercarboxylate) である。

【0022】超臨界流体は、図1に示すように、高圧ポンプ28により事前に加圧しておくことができる。通常、超臨界流体は、約1000 psi乃至約6000 psiまで事前に加圧される。好適には、処理室に送る前に約3000 psiまで事前に加圧される。事前に加圧された超臨界流体は、搬入導管22を通して処理室12に送られる。

【0023】本発明に用いられる代表的なワークピース16として示す半導体ウエハまたはサンプルは、CMPにかけられる任意の半導体サンプルである。本発明に使用できる半導体サンプルの例として、半導体ウエハ、半導体チップ、セラミック基板、パターンが形成された薄膜構造などがある。例えばワークピース16に加えることのできる物質は、チタン・シリサイド、窒化タンタル、タンタル・シリサイド、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン、 SiO_2 、ダイヤモンド状炭素、ポリイミド、ポリアミド、アルミニウム、アルミニウムと銅、銅、タングステン、チタン、パラジウム、プラチナ、イリジウム、クロム、 BaSrTi 酸化物や PbLaTi 酸化物などの強誘電物質を含む。

【0024】実際には、残留CMPスラリを含む半導体ウエハなどのワークピース16は、処理室12のサンプル・ゾーン16に配置され、サンプルは超臨界流体をその臨界温度、臨界圧力より上に維持しながら、残留CMPスラリをサンプルから取り除くのに十分な条件下で、超臨界流体と界面活性剤の合成物に対して露出する。通常、処理室12内の圧力は、残留CMPスラリが除去される間、約1000 psi乃至約6000 psiの範囲である。より好適には、処理室内の圧力は約3000 p

siである。残留CMPスラリが除去される間の処理室12内の温度は、約40℃乃至約100℃の範囲である。残留CMPスラリ除去時の好適な処理室温度は約70℃である。

【0025】処理室12の温度条件は、サーモカップル26により処理室12の温度を監視することのできるヒータ・コントローラ32によって制御される。測定された温度は、周知の温度制御手段に従って、コントローラ32によって制御されるヒータ・ジャケット18により調整される。

【0026】半導体サンプルから残留CMPスラリを効果的に取り除くために、約2分乃至約30分の条件下で、半導体サンプルが超臨界流体に露出される。より好適には、前記条件下での超臨界流体に対するワークピース16の露出時間は約2分である。

【0027】搬出導管24を通して処理室から出る超臨界流体は、前述のように洗浄し、装置に戻してリサイクルすることができる。これにより、閉じた反応システムが形成される。図1は、このような閉じた反応システムである。本発明のプロセスでこのような装置を準備するかどうかは任意である。閉じた反応システムでは、資本の支出は増えるが、処理コストが減少することは明らかである。このようなシステムが用いられる図1の好適実施例の場合、排出された超臨界流体が導管24を通して容器34に入り、導管35を通して処理室12に戻り、リサイクルされる。

【0028】装置10は、攪拌メカニズムを備えた形で示してある。参照符合20で総称したこの好適な実施例の場合、攪拌ユニットの速度は約100 rpm乃至約1000 rpmの範囲で変動する。より好適には、攪拌速度は約500 rpmである。

【0029】本発明のプロセスについて理解を深めるために、化学機械的研磨にかけられる半導体ウエハを図2及び図3に示す。通常、半導体ウエハ1は第1薄膜層2と第2上部薄膜層3を持つ。これらの薄膜層は、水平表面を覆うとともに、トレンチまたはパイア4の表面を覆う。パイア4の層3に干渉することなく水平表面から層3を取り除くために、上部表面の化学機械的研磨が行われる。しかし、ウエハ1の上部表面から薄膜層3を取り除くことのできるこの化学機械的研磨では、パイア4に残留CMPスラリ5が残る。装置中で取り除かれるのはこの残留物である。

【0030】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0031】(1) 化学機械的研磨により生じる残留スラリを除去するプロセスであって、超臨界流体と界面活性剤の混合物を含む成分で化学機械的に研磨して生じる残留スラリを除去するステップを含む、プロセス。

(2) 前記超臨界流体は超臨界二酸化炭素と混合溶剤を含む、前記(1)記載のプロセス。

(3) 前記混合溶剤は、

- I. 構造式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ の化合物
(n は 0、1 または 2)
- II. 構造式 $\text{R SO}_3\text{H}$ の化合物 (R は水素、メチル、エチルまたは C F_3)
- III. 構造式 R^1COOH の化合物 (R^1 は C F_3 、 C_2F_5 、水素、メチル、エチルまたはプロピル)
- IV. トリエタノールアミン
- V. メタノール
- VI. N-メチルピロリジン
- VII. 前記の混合物

より成るグループから選択される、前記 (2) 記載のプロセス。

(4) 前記混合溶剤は、I、II、III、VII より成るグループから選択される、前記 (3) 記載のプロセス。

(5) 前記混合溶剤は、シュウ酸、ギ酸、酢酸、及びペルフルオロ酢酸より成るグループから選択される、前記 (4) 記載のプロセス。

(6) 前記界面活性剤はアニオン界面活性剤である、前記 (1) 記載のプロセス。

(7) 前記アニオン界面活性剤はアンモニウム・カルボキシレートまたはスルホン酸塩アンモニウムである、前記 (6) 記載のプロセス。

(8) 前記アニオン界面活性剤はアンモニウム・カルボキシレートである、前記 (7) 記載のプロセス。

(9) 前記アンモニウム・カルボキシレートはアンモニウム・ペルフルオロエーテルカルボキシレートである、前記 (8) 記載のプロセス。

(10) 前記アニオン界面活性剤はスルホン酸塩アンモ

ニウムである、前記 (7) 記載のプロセス。

(11) 前記スルホン酸塩アンモニウムはアンモニウム・ペルフルオロアルキルスルホン酸塩である、前記 (10) 記載のプロセス。

【図面の簡単な説明】

【図1】 化学機械的研磨の後に半導体ウエハから残留スラリを取り除くために本発明に用いられる装置を示す図である。

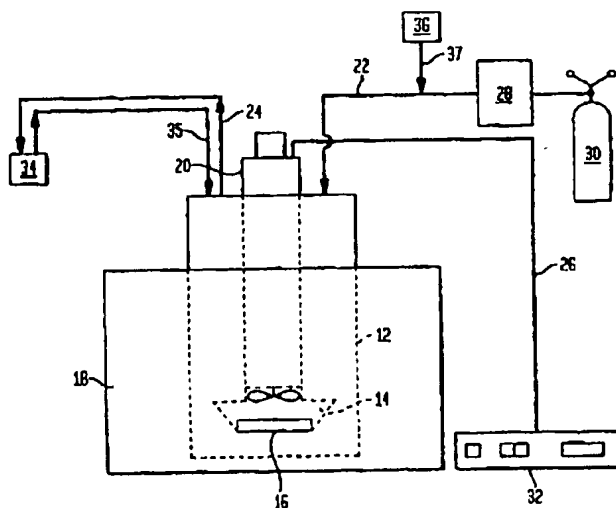
【図2】 化学機械的研磨の前の代表的な半導体ウエハを示す図である。

【図3】 化学機械的研磨の後に半導体ウエハに残る CMP スラリ・デブリを示す図である。

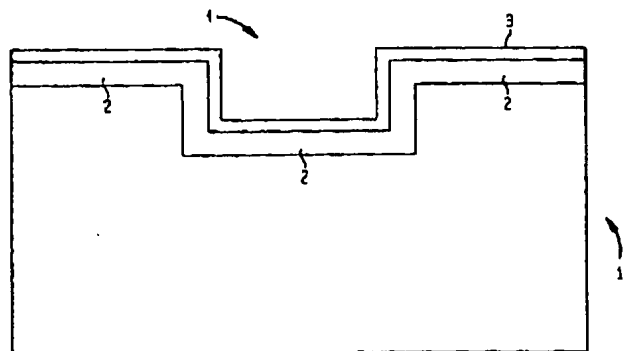
【符号の説明】

- 2、3 薄膜層
- 4 バイア (トレンチ)
- 5 残留 CMP スラリ
- 12 処理室
- 14 サンプル・ゾーン
- 16 ワークピース
- 18 ヒータ・ジャケット
- 20 攪拌メカニズム
- 22 搬入導管
- 24 搬出導管
- 26 サーモカップル
- 28 高圧ポンプ
- 30 ガス・シリンダ
- 32 ヒータ・コントローラ
- 34、36 容器

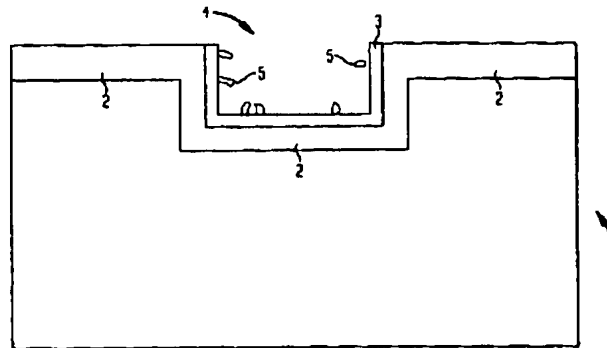
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・マイケル・コット
アメリカ合衆国06812、コネチカット州ニ
ュー・フェアフィールド、クローバーリー
フ・ドライブ 6

(72)発明者 ドナルド・ジェイ・デレハンティ
アメリカ合衆国12590、ニューヨーク州ワ
ッピンガーズ・フォールス、ベテランズ・
プレイス 2

(72)発明者 ケネス・ジョン・マックロー
アメリカ合衆国12524、ニューヨーク州フ
ィッシュキル、バーチウッド・ドライブ
5

(72)発明者 ウェイン・マーティン・モリュー
アメリカ合衆国12590、ニューヨーク州ワ
ッピンガーズ・フォールス、リディア・ド
ライブ 10

(72)発明者 ジョン・ピィ・シモンズ
アメリカ合衆国12590、ニューヨーク州ワ
ッピンガーズ・フォールス、デルバソ・ブ
ールバード 51

(72)発明者 チャールズ・ジェイ・タフト
アメリカ合衆国12590、ニューヨーク州ワ
ッピンガーズ・フォールス、ブラザー・ロ
ード 88

(72)発明者 リチャード・ピィ・ボラント
アメリカ合衆国06812、コネチカット州ニ
ュー・フェアフィールド、フルトン・ドラ
イブ 16